

リチウムイオン電池劣化マーカーとしてのアルキルリン酸エステル類の測定

長尾 優¹、Nerea Lorenzo Parodi²、Waldemar Weber²、Xaver Mönnighoff²、Sascha Nowak³
1 株式会社島津製作所、2 Shimadzu Europa GmbH、3 Münster Electrochemical Energy Technology (MEET), Univ. of Münster

ユーザーベネフィット

- ◆ アルキルリン酸エステル類を測定することでリチウムイオン電池(LiB)の劣化状態をモニターすることができます。
- ◆ GC-MSを用いることでアルキルリン酸エステル類を迅速かつ確実に測定することが可能です。
- ◆ 一般的な液体電解質においてアルキルリン酸エステル類を高感度かつ選択的に検出できます。

■はじめに

電解質溶液は、リチウムイオン電池において重要な構成要素であり、リチウム塩（例：LiPF₆）および有機炭酸エステルから成り立っています。電解質の製造段階ですでに、リンを基にした化合物やその他の有機生成物の分解と形成が始まります。このような分子の形成は、その量が十分に少ない場合、電解質や電池の品質に影響しません。逆に、いくつかの分解生成物は、リチウムイオン電池の陽極上の固体電解質界面（SEI）の形成に良い影響を与え、これは電池の機能にとって重要です。一方で、連続的な化学プロセスにより一部の分解生成物の量が増加することは、電池や電解質の劣化進行に対する明確な指標となります。

LiPF₆と炭酸エステルの分解生成物であるアルキルリン酸エステル類のうち、トリアルキルリン酸エステルはその形成が非常に遅く、生成のための外部パラメータが限られています。そのため、充放電前後のトリアルキルリン酸エステル含量を比較することで簡単に電気化学的な劣化状態をモニターできます。本稿では、GC-MSを用いたアルキルリン酸エステル類の分析例を紹介いたします。

■ サンプル準備と装置構成

本実験サンプルはMünster大学Münster Electrochemical Energy Technology(MEET) Battery Research Centerからご提供いただきました。サンプルの前処理は以下の手順で行いました。市販の18650電池セルをテストチャンバー内で45°C、4.2 Vの電圧で充電および放電を行いました。放電は、2.2 Aの定電流で2.75 Vまで行い、残存放電容量が70%（約1500サイクル）になったところでサイクルを停止しました。その後、バッテリーを開き、取り出したジェリーロールに対し、CO₂とアセトニトリルの共溶媒による超臨界流体抽出（SFE）を行いました。抽出物はジクロロメタン（DCM）で1：10に溶解し、その1 μLをGC-MSに注入しました。測定装置にはGCMS-QP2020 NXを用い（図1）、また装置構成は表1に示しました。



図1 オートインジェクターAOC-30i
ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP™2020 NX

表1 装置構成

Auto Sampler	: AOC-30i
GC/MS	: GCMS-QP2020 NX
Column	: SH-I-5MS (0.25 mm I.D.×30 m, d.f.= 0.25 μm) P/N : 227-75940-30
Software	: GCMSsolution LabSolutions Insight™ GCMS

■ LiB電解質の分解メカニズム

LiPF₆の分解は、微量の水分や使用されている電解質溶媒との反応によって引き起こされる可能性があります。トリアルキル化された化学種の形成は、図2に示す簡略化された反応経路によって説明することができます。

ステップ1およびステップ2に示される非アルキル化、モノアルキル化、ジアルキル化リン酸エステルは、通常、新しいリチウムイオン電池（LiB）電解質においても検出されます。これらの生成反応は非常に迅速に進行するため、観察される含量はステップ3に示されるトリアルキル化された化学種と比較して、著しく高くなります。

トリアルキル化された化学種は、有機炭酸エステルと導電性塩との反応によって非常に遅く形成されるため、この化学種が電池の劣化の非常に有用な指標となる可能性があります。

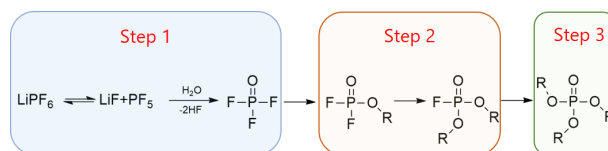


図2 トリアルキルリン酸エステル形成メカニズムの簡略図

■ 分析結果

リン酸エステル種を分析するために、GC-MSのScanモードを使用しました。これにより、異なる分析物をそのスペクトルに基づいて特定することができました。ほとんどの化合物が一般的なライブラリに存在しなかったため、利用可能な科学論文から得られたスペクトルを参照として使用しました¹⁾。対応する保持時間、使用したm/z、それぞれの化合物の検出面積は表2にまとめました。

表2 化合物構造および定性に用いたm/zと検出された保持時間およびピーク面積

化合物	構造式	m/z for SIM	保持時間 [min]	ピーク面積	
				新品バッテリー	1500 サイクル後 (45°C)
Dimethyl fluorophosphate (DMFP)	<chem>COP(=O)(F)OC</chem>	97, 98, 128	3.83	15304	11406
Ethyl methyl fluorophosphate (EMFP)	<chem>CCOP(=O)(F)OC</chem>	97, 115, 127, 141	5.64	7015	14619
Diethyl fluorophosphate (DEFP)	<chem>CCOP(=O)(F)OCC</chem>	101, 113, 129	8.05	2136	3426
Trimethyl phosphate (TMP)	<chem>COP(=O)(OC)OC</chem>	140, 110, 109, 95	9.12	N.D	3952
Ethyl dimethyl phosphate (EDMP)	<chem>CCOP(=O)(OC)OC</chem>	153, 139, 127, 110, 109, 96, 95	10.11	N.D	1028
Diethyl methyl phosphate (DEMP)	<chem>CCOP(=O)(OC)OCC</chem>	141, 113	10.77	N.D	588
Triethyl phosphate (TEP)	<chem>CCOP(=O)(OC)OCC</chem>	155, 127, 109, 99	N.D	N.D	N.D

フッ素化された化学種 (表2: オレンジ) は、新しいバッテリーと劣化したバッテリーの両方で検出されました。劣化したバッテリーにおけるEMFPとDEFPの含量は新しいバッテリーと比較して著しく高く、一方でDMFPの含量はわずかに低くなっています。これは、フッ素化合物の非常に迅速な形成と、それが多くの外部要因 (サンプル準備、保存時間、湿度) に依存しているためです。上述のように、フッ素化合物は製造された電解質の品質を解析するのに適しており、たとえば湿度レベルなどの保存条件による劣化を調査するために使用されます。得られたGC-MSクロマトグラムと対応するMSスペクトルを図3に示します。

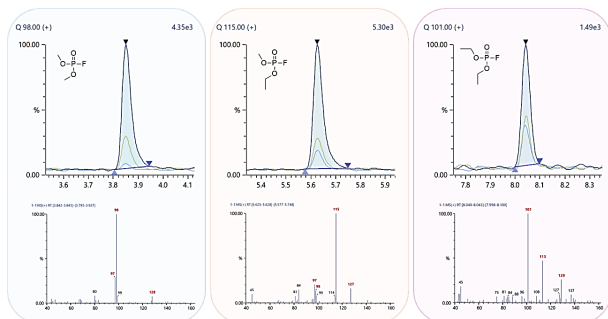


図3 劣化したLiBにおいて検出されたDMFP (左)、EMFP (中央)、DEFP (右) のMSスペクトル

フッ素化合物とは対照的に、トリアルキル化リン酸エステル (表2: 緑) は著しく遅く形成され、通常、新しい電解質では検出されないため、これらの形成を追跡することで電池の劣化状態を調査することができる可能性があります。本実験では図4に示したように、1500回の充電サイクル後に電解質中でTMP、EDMP、およびDEMPが検出されましたが、TEPは観察されませんでした。ただし、TEPはより劣化進行したサンプルでは検出される可能性があります。

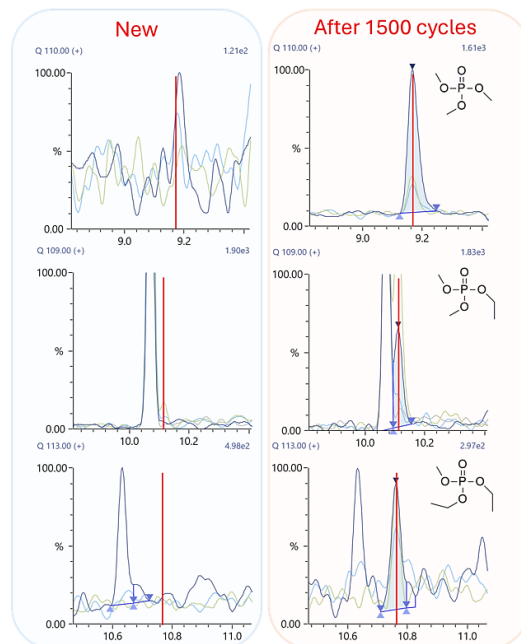


図4 新品LiB (左) と1500サイクル後 (右) のLiBにおけるTMP、EDMP、DEMPのMSクロマトグラム

■ まとめ

リチウムイオン電池 (LiB) の劣化を調査するため、リン酸を基にした劣化生成物のGC-MSにおける測定事例を示しました。GC-MSを用いることで、劣化過程により形成されたと考えられるアルキルリン酸エステル類を検出することが可能でした。本測定ではScan測定を行いました。Scan/SIMモードを使用することで、主要な化合物 (炭酸エステル、添加剤など) の同定と劣化マーカーとなるアルキルリン酸エステル類の高感度分析が同時に実施可能となります。

■ 謝辞

本アプリケーションの作成においてMünster大学Münster Electrochemical Energy Technology (MEET) Battery Research Center様に多大なるサポートを賜りましたことを感謝します。

<参考文献>

- 1) W. Weber, V. Kraft, M. Grütze, R. Wagner, M. Winter, S. Nowak, Identification of alkylated phosphates by gas chromatography-mass spectrometric investigations with different ionization principles of at thermally aged commercial lithium-ion battery electrolyte, 2015, 1394, 128-136.

GCMS-QP、LabSolutions Insightは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

05-SCA-280-108-JP 初版発行：2024年10月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ GCMS-QP™ 2020 NX
ガスクロマトグラフ質量分析計

関連分野

▶ 電気・電子

▶ リチウムイオン電池

▶ 工業材料・マテリアル

▶ 新エネルギー

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ